

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (24)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **2002371037 A**(43) Date of publication of application: **26.12.02**

(51) Int. Cl

C07C 68/08
B01D 3/14
C07C 68/06
C07C 69/96

(21) Application number: **2001177479**(22) Date of filing: **12.06.01**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**(72) Inventor: **KANAMARU TAKASHI**

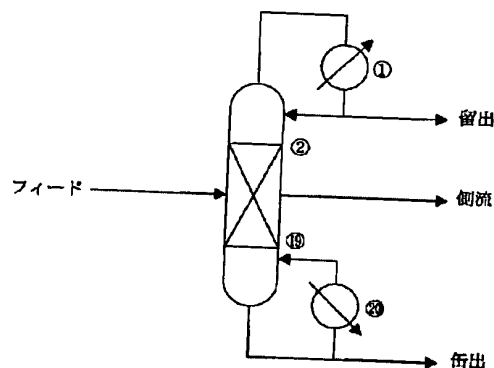
**(54) METHOD FOR PRODUCING DIMETHYL
 CARBONATE HAVING HIGH PURITY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing dimethyl carbonate having high purity by efficiently removing glycol ether produced as a by-product in the transesterification reaction of ethylene carbonate and methanol.

SOLUTION: Dimethyl carbonate is produced in high purity by distilling a transesterification reaction product of ethylene carbonate and methanol with a distillation column having a theoretical plate number of ≈ 10 to concentrate the by-produced glycol ether in the column, extracting the concentrated glycol ether from the side stream and distilling out high-purity dimethyl carbonate from the column top.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Reference (24)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-371037
(P2002-371037A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 68/08		C 0 7 C 68/08	4 D 0 7 6
B 0 1 D 3/14		B 0 1 D 3/14	A 4 H 0 0 6
C 0 7 C 68/06		C 0 7 C 68/06	A
69/96		69/96	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-177479(P2001-177479)

(22) 出願日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 金丸 高志

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100068065

弁理士 長谷川 一 (外3名)

Fターム(参考) 4D076 AA16 AA22 AA24 BB03 EA11Z
EA14Y EA17Z

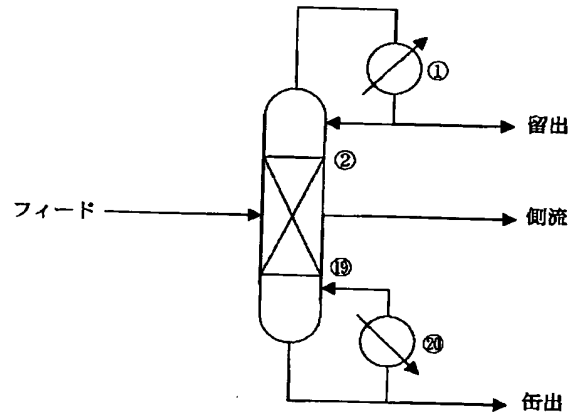
4H006 AA02 AD11 BC52 BD84

(54) 【発明の名称】 高純度ジメチルカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンカーボネートとメタノールを原料とするエステル交換反応で副生するグリコールエーテルを効率よく除去して高純度のジメチルカーボネートを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 エチレンカーボネートとメタノールをエステル交換反応させて得られた反応生成液を、理論段数10段以上の蒸留塔を用いて蒸留して、副生グリコールエーテルを塔内で濃縮しその側流から抜き出し、かつ、その塔頂からグリコールエーテルを含まない高純度ジメチルカーボネートを留出させることを特徴とする高純度ジメチルカーボネートの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンカーボネートとメタノールをエステル交換反応させて得られた反応生成液を、理論段数10段以上の蒸留塔を用いて蒸留して、副生グリコールエーテルを塔内で濃縮しその側流から抜き出し、かつ、その塔頂からグリコールエーテルを含まない高純度ジメチルカーボネートを留出させることを特徴とする高純度ジメチルカーボネートの製造方法。

【請求項2】蒸留塔の還流比を1以上の最適な条件を選択することで、上記グリコールエーテルの濃縮を、蒸留塔の供給段より上部で行うことを特徴とする請求項1に記載の高純度ジメチルカーボネートの製造方法。

【請求項3】蒸留塔の回収部を理論段数3段以上とすることを特徴とする請求項1に記載の高純度ジメチルカーボネートの製造方法。

【請求項4】蒸留塔の操作圧力を大気圧以下とすることを特徴とする請求項1に記載の高純度ジメチルカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンカーボネートとメタノールをエステル交換反応させてジメチルカーボネートを製造する工程において副生したグリコールエーテルを効率よく分離する、高純度ジメチルカーボネートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ジメチルカーボネートの製造方法には、メタノールの酸化カルボニル化法、尿素のメタノリシス法、エステル交換法等があり、実用化ないしは提案されている。これらのうち、エチレンカーボネートとメタノールを反応させてジメチルカーボネートを製造するエステル交換法に関して検討した結果、エステル交換反応によりジメチルカーボネートを製造する過程で、グリコールエーテルが副生することがわかった。従来の検討ではグリコールエーテルの除去に関する知見は得られていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のジメチルカーボネートの製造方法においては、グリコールエーテル分離*

*に関しては検討されていなかったが、グリコールエーテルとジメチルカーボネートの沸点は比較的近いため、グリコールエーテルは製品であるジメチルカーボネート側に混入しやすいという問題点があった。すなわち、本発明は、エチレンカーボネートとメタノールを原料とするエステル交換反応で副生するグリコールエーテルを効率よく除去して高純度のジメチルカーボネートを製造する方法を提供することを目的としている。

【0004】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するため、各種の検討を行った結果、副生するグリコールエーテルはジメチルカーボネートと沸点が近いいため、通常の蒸留分離においてはジメチルカーボネートに伴ってジメチルカーボネートの純度を落とす原因となるが、ジメチルカーボネート精製塔の運転条件を適切に調整することにより、蒸留塔内、好ましくは供給段より上の位置にグリコールエーテルを濃縮できること、しかも、該濃縮部位すなわち側流からグリコールエーテルを、単独で又は他の成分とともに、抜き出すことにより効果的に除去することができ、高純度のジメチルカーボネートを留出させることができることを見出して、本発明に到達した。

20

【0005】すなわち、本発明の要旨は、エチレンカーボネートとメタノールをエステル交換反応させて得られた反応生成液を、理論段数10段以上の蒸留塔を用いて蒸留して、副生グリコールエーテルを塔内で濃縮しその側流から抜き出し、かつ、その塔頂からグリコールエーテルを含まない高純度ジメチルカーボネートを留出させることを特徴とする高純度ジメチルカーボネートの製造方法に存する。

30

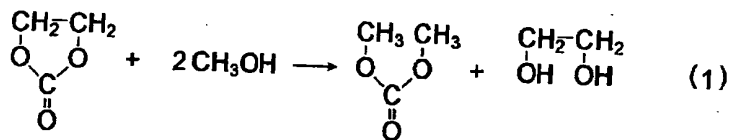
【0006】

【発明の実施の形態】エステル交換反応

該反応は、エチレンカーボネートとメタノールとを、触媒の存在下、エステル交換反応させて、ジメチルカーボネートとエチレングリコールを生成するもので、下記式(1)で表される。

【0007】

【化1】



【0008】触媒としては、慣用のエステル交換触媒を選択することができる。具体的には、均一系触媒として、トリエチルアミン等のアミン類、ナトリウム等のアルカリ金属、クロロ酢酸ナトリウムやナトリウムメチラート等のアルカリ金属化合物、及びタリウム化合物が、また不均一系触媒としては、官能基により変性したイオ

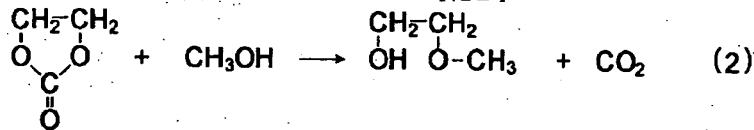
50

ン交換樹脂、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の珪酸塩を含浸した無定型シリカ類、アンモニウム交換Y型ゼオライト、コバルトとニッケルとの混合酸化物等が、それぞれ例示できる。

【0009】エステル交換の反応条件としては、反応温度は50～180℃で、メタノールとエチレンカーボネ

ートの仕込みモル比は2～20とするのが一般的である。このモル比が2未満ではエステル交換の転化率が低下し、一方20を超えると多量の未反応原料が系内に残留し、加熱・冷却等のエネルギーを多く要したり、リサイクル使用する場合の設備への負担が増す等の問題がある。

【0010】このエステル交換反応は、平衡反応であり、反応生成液には、生成物のジメチルカーボネートと*



【0012】蒸留分離

この副生グリコールエーテルは沸点124.4℃で、メタノール(64.7℃)、ジメチルカーボネート(90.3℃)より高沸点であり、エチレングリコール(197.3℃)、エチレンカーボネート(248.2℃)より低沸点である。反応生成液に含まれる、これらの成分の中、メタノールは、ジメチルカーボネートの精留に先立って除去し、エステル交換反応にリサイクルする。

【0013】メタノールを除去した反応生成液は、引き続き蒸留によって、高純度のジメチルカーボネート留出液と、副生エチレングリコール及び未反応エチレンカーボネートを含む缶出液とに分離する。缶出液として分離されたエチレングリコールとエチレンカーボネートの混合物は、通常、加水分解でエチレンカーボネートをエチレングリコールに変えた後脱水し、エチレングリコールとして製品化する。エチレングリコール側に混入したグリコールエーテルがある場合は、脱水の操作で水とともに除去できる。

【0014】本発明の蒸留分離の際、注意しなければならない点として、次の1)～3)がある。

1) ジメチルカーボネートはとりわけ高純度が要求される製品であり、グリコールエーテルが混入するのは好ましくない。

2) グリコールエーテルの生成量は140℃の反応で0.1mol%程度と微量なので、通常の蒸留条件ではジメチルカーボネートに混入し、分離できない。

3) グリコールエーテルの沸点がジメチルカーボネートに近いので、グリコールエーテルをエチレングリコールとともに分離しようとすると、ジメチルカーボネートもエチレングリコールに同伴されてロスが発生する。従って、一般的な蒸留条件の最適化程度では、これらの成分の効率的な分離は困難であった。

【0015】従って、本発明においては、側留拔出を加えた蒸留の条件を設定することにより、蒸留塔内の供給段より上の部分にグリコールエーテルを顕著に濃縮し、この部位から少量の液を抜き出すことにより、グリコールエーテルを効果的に除去することを特徴としている。

* エチレングリコールの他に、原料のエチレンカーボネートやメタノールが含まれている。さらに、上記式(1)の主反応と同時に、下記式(2)の副反応によりグリコールエーテル(2-methoxyethanol)が生成するので、反応生成液には、この副生グリコールエーテルも含まれる。

【0011】

【化2】

蒸留条件として、蒸留分離に必要な理論段数は、還流比によって変わってくるが、経済性を考慮すると10段以上が好ましく、15段以上がさらに好ましい。グリコールエーテルの濃縮のために、ある程度大きくすることは必要であるが、大きすぎるとエネルギー消費量が増加する。通常は理論段数100段以下、好ましくは50段以下、より好ましくは30段以下のものを用いる。蒸留塔の還流比を1以上の最適な条件を選択することで、グリコールエーテルを蒸留塔の供給段より上部で濃縮する。還流比は、1～10が好ましく、3～7がさらに好ましい。蒸留塔塔底からの缶出液をエチレングリコールとして製品化するには、操作温度が高いと製品エチレングリコールの品質に悪影響を及ぼすので、蒸留塔の操作圧力は大気圧以下として塔底温度の上昇を避ける。ただし、圧力を下げすぎると、分離効率、エネルギー効率ともに悪化するので、適切な圧力を選択する必要がある。適切な圧力範囲は、40kPa以下、好ましくは13～27kPaの範囲である。また、蒸留塔の回収部を理論段数3段以上とすることが、エチレングリコールへのジメチルカーボネートの混入を予防する点から好ましい。

【0016】蒸留塔には、充填塔、スルザーパッキング、メラパック、MCパック等の規則充填物、又はIMTP、ラシヒリング等の不規則充填物を充填した充填塔、泡鐘塔、シーブトレイ、バルブトレイ塔を用いた棚段塔等、いずれの型式を用いることもできる。

【0017】

【実施例】反応生成液

エステル交換反応器は、直径28cm、長さ200cmのジャケット付き管型反応器で、内部にコバルト-トリウム系混合酸化物触媒を充填し、外部よりジャケットで内部温度を140℃に保持して、エチレンカーボネートとメタノールの反応を実施した。得られた反応生成液は、塔頂圧力101.3kPa、塔頂温度64℃、塔底温度160℃で蒸留分離した。塔頂からは、メタノール90重量%及びジメチルカーボネート10重量%からなる混合物を得た。一方、塔底からは、メタノールを分離回収した反応生成液として、下記の組成の混合物を得

た。

ジメチルカーボネート 19.7重量%
グリコールエーテル 0.1重量%
エチレングリコール 13.6重量%
エチレンカーボネート 66.5重量%

【0018】蒸留分離

上記のメタノールを分離回収した反応生成液は、図-1に示す理論段数20段の蒸留装置にフィードし、蒸留分離を行った。蒸留塔の運転条件を表-1、マスバランスを表-2に示した。ここで、比較例1は、グリコールエーテルの除去を考慮せず、ジメチルカーボネートとエチレングリコール、エチレンカーボネートの分離のみを考慮したケース、比較例2は、蒸留塔内にグリコールエーテルを濃縮したケース、実施例は、グリコールエーテルを中段から除去するケースである。

【0019】比較例1

蒸留塔の理論段数を20段（コンデンサーを第1段、リボイラーを第20段とする）とし、比較例1では、第7段に、前記メタノールを分離回収した反応生成液をフィードした。還流比を1.2として、塔頂留出液にエチレングリコールやエチレンカーボネートが混入せず、しかも缶出液のジメチルカーボネートが0.1重量%程度となるようにした。この条件でグリコールエーテルは全量ジメチルカーボネートに混入する。

【0020】比較例2

比較例2では、グリコールエーテルとジメチルカーボネートを分離しやすくするため、フィード段を第14段に*

*下げるとともに、還流比を5まで上げた。これによりグリコールエーテルは第11段を中心として顕著に濃縮された。グリコールエーテルは、フィード量の69%が缶出液側に分配した。また、缶出中のジメチルカーボネートは、還流を上げた効果で20重量ppm未満に低下したが、留出ジメチルカーボネート中には依然グリコールエーテルが混入している。

【0021】実施例

実施例では、第12段から50g/hで側流液を抜き出した。側流にはグリコールエーテルが28重量%、ジメチルカーボネートが52重量%含まれており、フィードされたグリコールエーテルの99.9重量%以上が側流から除去できた。グリコールエーテルが除去されたことにより、塔頂留出液のジメチルカーボネート濃度は100重量%となり、缶出中にジメチルカーボネートは実質的に含まれていない結果が得られた。

【0022】

【表1】

表-1 運転条件

単位	比較例1	比較例2	実施例
圧力 kPa	16	16	16
段数	20	20	20
留出量 g/h	2445.4	2445.4	2415.4
還流比	1.2	5	5
フィード段	第7段	第14段	第14段
側流段	—	—	第12段
側流量 g/h	—	—	50

【0023】

【表2】

表-2 マスバランス

	単位 g/h	フィード	留出	側流	缶出
比較例1	ジメチルカーボネート	2441	2431		10
	グリコールエーテル	14	14		
	エチレングリコール	1683			1683
	エチレンカーボネート	8230			8230
	計	12368	2445		9923
比較例2	ジメチルカーボネート	2441	2441		
	グリコールエーテル	14	4		10
	エチレングリコール	1683			1683
	エチレンカーボネート	8230			8230
	計	12368	2445		9923
実施例	ジメチルカーボネート	2441	2415	26	
	グリコールエーテル	14		14	
	エチレングリコール	1683		8	1675
	エチレンカーボネート	8230		2	8228
	計	12368	2415	50	9803

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、エチレンカーボネートとメタノールを原料とするエステル交換反応で副生するグリコールエーテルを効率よく除去し、高純度のジメチ

ルカーボネートを効率よく製造することができるという効果が得られる。

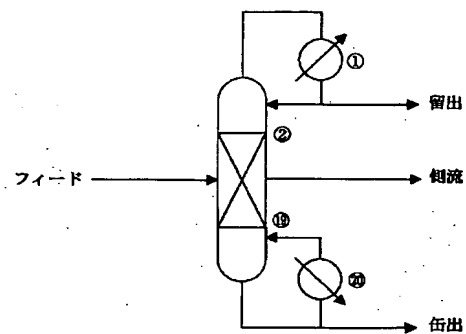
【図面の簡単な説明】

【図1】 蒸留装置の線図的略図

(5)

特開2002-371037

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.